

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-126872

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl. H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 11-300767

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1999

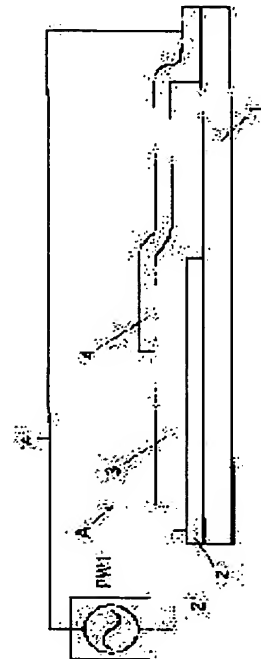
(72)Inventor : TERASAKA YOSHIHISA
UEDA HIDEAKI
FURUKAWA KEIICHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT/ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent device including a positive electrode, a negative electrode, and an organic luminescent film between the electrodes, which is easy to manufacture and is stabilized in its characteristic.

SOLUTION: The organic electroluminescent device A comprises a positive electrode 2, a negative electrode 4, and an organic luminescent film 3 between the positive electrode 2 and the negative electrode 4. The light emission is performed by applying drive voltage including an alternative component from light emission drive power PW1 between both electrodes (the positive electrode 2 and the negative electrode 3) of an organic electroluminescent device being single layer typed organic luminescent film which is a single layer construction made of a mixture of at least organic luminescent material and organic charge transportation material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開 2001-126872

(P2001-126872A)

(43)公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-コ-ト(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B 3K007

33/22

33/22

B

D

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L

(全 1 2 頁)

(21)出願番号 特願平11-300767

(22)出願日 平成11年10月22日(1999.10.22)

(71)出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 寺阪 佳久

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 植田 秀昭

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(74)代理人 100074125

弁理士 谷川 昌夫

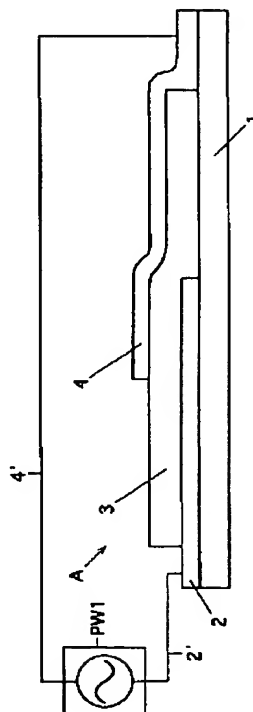
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含む有機電界発光素子であって、素子作製が簡単、容易であり、且つ、素子特性が安定化する有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極2、陰極4並びに陽極2及び陰極4間の有機発光膜3を含む有機電界発光素子Aであり、有機発光膜3が少なくとも有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜である有機電界発光素子の両電極(陽極2及び陰極4)間に、発光駆動電源PW1から交流成分を含む駆動電圧を印加することで発光させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含み、前記有機発光膜が少なくとも有機発光材料又は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜であり、前記両電極間に、発光駆動電源から交流成分を含む駆動電圧を印加することで発光させることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含み、前記有機発光膜が少なくとも有機発光材料又は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜であり、前記陽極と前記有機発光膜の間にバッファ層を有しており、前記両電極間に、発光駆動電源から交流成分を含む駆動電圧を印加することで発光させることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】前記陽極及び陰極は、いずれも透明電極である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】前記バッファ層が有機ポリマー材料からなる層である請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項5】前記単層型有機発光膜が電荷輸送性有機ポリマー材料と有機発光材料との混合物からなる膜である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項6】前記単層型有機発光膜が電荷輸送性有機ポリマー材料と有機発光材料と樹脂との混合物からなる膜である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項7】前記単層型有機発光膜が印刷方法にて形成された膜である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項8】前記有機発光材料が蛍光色素である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項9】基板を有し、前記陽極が該基板上に形成されており、該基板がガラス又は樹脂からなる基板である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項10】前記バッファ層が印刷方法にて形成された層である請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項11】前記交流成分を含む駆動電圧は、交流成分と直流成分を重畳したものである請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含む有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子は、通常、陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含んでおり、該両電極間へ電圧を印加することで、或いは電流を流すことで発光する。この有機電界発光素子では、有機発光膜に用いる有機材料として低分子系材料を用いる場合

と、高分子系材料を用いる場合とがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、低分子系材料を用いた低分子系有機電界発光素子においては、その素子構成を複数の層を積層化した多層構成とし、素子発光のための機能を各層に分離することで高性能化を達成しようとしているが、多層構成を採用するので、それだけ素子作製が複雑化する。

【0004】一方、高分子系材料を用いた高分子系有機電界発光素子においては、素子作製の容易化のため、構成の単純化が試みられているが、現状では素子を発光させるために要する駆動電圧（電流）、発光効率等の素子特性の安定化の面において、低分子系有機電界発光素子より劣っている。そこで本発明は、陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含む有機電界発光素子であって、素子作製が簡単、容易であり、且つ、素子特性が安定化する有機電界発光素子を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決するため研究を重ねたところ、簡単、容易に素子を作製できる単純な構成の有機電界発光素子として少なくとも有機発光材料又は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜を含む有機電界発光素子に着目し、それに交流成分を含む駆動電圧を印加する、或いは交流成分を含む駆動電流を流すことで前記単層型有機発光膜において電子又は正孔の注入、再結合の促進が可能となり、素子の発光特性が長時間にわたり安定化することを見出した。

【0006】本発明はかかる知見に基づくものであり、前記課題を解決するため、次の第1及び第2の有機電界発光素子を提供する。

(1) 第1の有機電界発光素子

陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含み、前記有機発光膜が少なくとも有機発光材料又は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜であり、前記両電極間に、発光駆動電源から交流成分を含む駆動電圧を印加することで発光させることを特徴とする有機電界発光素子。

(2) 第2の有機電界発光素子

陽極、陰極並びに前記陽極及び陰極間の有機発光膜を含み、前記有機発光膜が少なくとも有機発光材料又は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜であり、前記陽極と前記有機発光膜の間にバッファ層を有しており、前記両電極間に、発光駆動電源から交流成分を含む駆動電圧を印加することで発光させることを特徴とする有機電界発光素子。

【0007】本発明に係る第1及び第2の有機電界発光素子では、その陽極及び陰極間の有機発光膜は少なくとも有機発光材料又は有機発光材料と有機電荷輸送材料と

の混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜であり、本発明に係る第2の有機電界発光素子ではさらに前記陽極と前記有機発光膜との間にバッファ層を有している。いずれにしても発光駆動方法としては、発光駆動電源から前記両電極間に交流成分を含む駆動電圧を印加する、或いは交流成分を含む駆動電流を流すことで発光駆動できる。

【0008】本発明に係る第1及び第2の有機電界発光素子によると、前記有機発光膜は単層構成の単層型有機発光膜であるので、素子作製が簡単、容易である。また、素子の発光駆動のために前記両電極間に交流成分を含む駆動電圧を印加する、或いは交流成分を含む駆動電流を流すので、前記単層型有機発光膜において電子又は正孔の注入、再結合の促進が可能となり、素子の発光特性が長時間にわたり安定化する。

【0009】従って、本発明の第1及び第2の有機電界発光素子によると、素子作製が簡単、容易であり、且つ、素子特性が安定化する。前記単層型有機発光膜の形成としては、単層構成に形成できれば特に限定されないが、例えば、真空蒸着法により形成する場合（例えば、有機発光材料と有機電荷輸送材料を真空蒸着による共蒸着法で電極等が形成された基板上に単層構成の混合蒸着薄膜に形成する場合）、印刷方法により形成する場合（例えば、有機発光材料をインクジェット印刷法により電極等が形成された基板上に単層構成のインクジェット印刷薄膜に形成する場合）、塗布法により形成する場合（例えば、有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物をディップコート法により電極等が形成された基板上に単層構成の塗布薄膜に形成する場合）、スプレーを用いて形成する場合（例えば、スプレーを分散させた有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物を電極等が形成された基板上の端部に載せ、その上に可撓性基板を重ね合わせ、これら基板に対し相対的に移動する加圧部材で加圧しながら基板に塗布することで、スプレーにより決まる厚さの単層構成の塗布薄膜に形成する場合）等を挙げることができる。かかる膜形成は、いずれにしても簡単、容易である。

【0010】前記単層型有機発光膜形成に用いることができる有機発光材料としては、後述するような公知のものが使用可能であり、蛍光色素を採用してもよい。前記単層型有機発光膜形成に用いることができる有機電荷輸送材料としては、正孔の注入や輸送を容易にするための有機正孔輸送材料、有機正孔注入輸送材料、電子の注入や輸送を容易にするための有機電子輸送材料、有機電子注入材料等を例示できる。

【0011】なお、前記有機電荷輸送材料には電荷輸送性有機ポリマー材料が含まれる。従って、前記単層型有機発光膜は、例えば、電荷輸送性有機ポリマー材料と有機発光材料との混合物からなる膜であってもよいし、電荷輸送性有機ポリマー材料と有機発光材料と樹脂との混

合物からなる膜であってもよい。いずれにしても前記単層型有機発光膜の膜厚としては、それには限定されないが、1nm～1000nmを例示できる。

【0012】本発明に係る第2の有機電界発光素子において、前記バッファ層としては、有機ポリマー材料からなる層を例示できる。また、前記バッファ層を形成する方法としては、例えば、スピンコート法、ディップコーティング法、印刷方法等を挙げることができる。なお、前記バッファ層はいろいろな目的で設けられるものであり、例えば、電子のすり抜けを防止するために設けられる。

【0013】本発明に係る第1及び第2の有機電界発光素子において、発光が見られるように前記陽極及び陰極は、いずれも透明電極であってもよいし、いずれか一方が透明電極であってもよい。いずれにしても本発明に係る第1及び第2の有機電界発光素子では、前記交流成分を含む駆動電圧乃至駆動電流は、交流成分と直流成分を重畳したものでもよい。すなわち、前記両電極間に交流成分と直流成分を重畳した駆動電圧を印加するか、或いは前記両電極間に交流成分と直流成分を重畳した駆動電流を流してもよい。

【0014】また、前記交流成分を含む駆動電圧或いは駆動電流の周波数としては、それには限定されないが、10Hz～10kHzを例示できる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1から図5はそれぞれ本発明に係る有機電界発光素子の例の概略構成及びそれに駆動電圧を印加するための発光駆動電源の状態を示す図である。また、図6は図1及び図5に示す有機電界発光素子に印加する駆動電圧の波形のグラフであり、図7は図2から図4に示す有機電界発光素子に印加する駆動電圧の波形のグラフである。

【0016】図1に示す有機電界発光素子Aは、ガラスからなる透明基板1上に透明電極である陽極2、有機発光膜3及び陰極4が、この順に積層形成されたものである。有機発光膜3は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜、ここでは有機発光材料と有機正孔注入輸送材料が真空蒸着による共蒸着法で単層に形成された混合蒸着薄膜である。なお、陰極4は透明電極としてもよい。

【0017】陽極2及び陰極4はそれぞれリード線2'、4'の一方の端部に接続されており、リード線2'、4'の他方の端部は発光駆動電源PW1に接続されている。電源PW1は陽極2及び陰極4間に図6に示すような所定の周波数、所定のピーク電圧の交流の駆動電圧（ここでは、周波数100Hz、ピーク電圧±8V（ピークツーピーク16V）の交流の駆動電圧又は周波数100Hz、ピーク電圧±14V（ピークツーピーク28V）の交流の駆動電圧）を印加することができる。

【0018】また、素子Aは、図示を省略した封止部材を有しており、該封止部材により有機発光膜3が覆われ外気から遮断されている。図2に示す有機電界発光素子B、Fは、ガラスからなる透明基板1上に透明電極である陽極2、有機発光膜5及び透明電極である陰極4が、この順に積層形成されたものである。有機電界発光素子Bにおいて有機発光膜5は有機発光材料からなる単層構成の単層型有機発光膜、ここでは有機発光材料がインクジェット印刷法により単層に形成されたインクジェット印刷薄膜である。有機電界発光素子Fにおいて有機発光膜5は有機発光材料と有機電荷輸送材料と樹脂の混合膜からなる単層構成の単層型有機発光膜、ここでは有機発光膜5がインクジェット印刷法により単層に形成されたインクジェット印刷薄膜である。

【0019】陽極2及び陰極4はそれぞれリード線2'、4'の一方の端部に接続されており、リード線2'、4'の他方の端部は発光駆動電源PW2に接続されている。電源PW2は陽極2及び陰極4間に図7に示すような所定の周波数、所定のピーク電圧の交流電圧に所定の直流電圧を重ねた駆動電圧（ここでは、素子Bに対しては周波数200Hz、ピーク電圧±15V（ピークツーピーク30V）の交流電圧に電圧値6Vの直流電圧を重ねた駆動電圧、また素子Fに対しては周波数100Hz、ピーク電圧±13V（ピークツーピーク26V）の交流電圧に電圧値5Vの直流電圧を重ねた駆動電圧）を印加できる。

【0020】また、素子B、Fは、図示を省略した封止部材を有しており、該封止部材により有機発光膜5が覆われ外気から遮断されている。図3に示す有機電界発光素子Cは、ガラスからなる透明基板1上に透明電極である陽極2、有機発光膜6及び陰極4が、この順に積層形成されたものである。有機発光膜6は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜、ここでは有機発光材料7と有機正孔注入輸送材料8との混合物がディップコート法により単層に形成された塗布薄膜である。

【0021】陽極2及び陰極4はそれぞれリード線2'、4'の一方の端部に接続されており、リード線2'、4'の他方の端部は発光駆動電源PW3に接続されている。電源PW3は陽極2及び陰極4間に図7に示すような所定の周波数、所定のピーク電圧の交流電圧（ここでは、周波数200Hz、ピーク電圧±10V（ピークツーピーク20V）の交流電圧）に所定の直流電圧（ここでは電圧値4Vの直流電圧）を重ねた駆動電圧を印加できる。

【0022】また、素子Cは、図示を省略した封止部材を有しており、該封止部材により有機発光膜6が覆われ外気から遮断されている。図4に示す有機電界発光素子Dは、ガラスからなる透明基板1上に透明電極である陽極2、有機発光膜12、透明電極である陰極4及びポリ

エーテルサルホンからなる可撓性透明基板9が、この順に積層形成されたものである。有機発光膜12は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜、ここでは有機発光材料と有機正孔注入輸送材料との混合物が基板1と基板9との間においてスペーサ10により決まる厚さで単層に形成された塗布薄膜である。

【0023】陽極2及び陰極4はそれぞれリード線2'、4'の一方の端部に接続されており、リード線2'、4'の他方の端部は発光駆動電源PW4に接続されている。電源PW4は陽極2及び陰極4間に図7に示すような所定の周波数、所定のピーク電圧の交流電圧（ここでは、周波数200Hz、ピーク電圧±16V（ピークツーピーク32V）の交流電圧）に所定の直流電圧（ここでは電圧値6Vの直流電圧）を重ねた駆動電圧を印加できる。

【0024】また、素子Dは、図示を省略した封止部材を有しており、該封止部材により有機発光膜12が覆われ外気から遮断されている。図5に示す有機電界発光素子E、Gは、ガラスからなる透明基板1上に透明電極である陽極2、バッファ層14、有機発光膜3及び陰極4が、この順に積層形成されたものである。バッファ層14は塗付方法で形成された有機膜である。有機電界発光素子Eにおいて有機発光膜3は有機発光材料と有機電荷輸送材料との混合物からなる単層構成の単層型有機発光膜、ここでは有機発光材料と有機電荷輸送材料が混合されて塗付方法で形成された混合膜である。なお、素子Eの陰極4は透明電極としてもよい。有機電界発光素子Gにおいて有機発光膜3は有機発光材料と有機電荷輸送材料と樹脂の混合膜からなる単層構成の単層型有機発光膜であり、ここでは有機発光材料と有機電荷輸送材料と樹脂が混合されディップコーティング法により形成された混合膜である。

【0025】陽極2及び陰極4はそれぞれリード線2'、4'の一方の端部に接続されており、リード線2'、4'の他方の端部は発光駆動電源PW1に接続されている。電源PW1は陽極2及び陰極4間に図6に示すような所定の周波数、所定のピーク電圧の交流電圧（ここでは、素子Eに対しては周波数200Hz、ピーク電圧±15V（ピークツーピーク30V）の交流の駆動電圧、また素子Gに対しては周波数150Hz、ピーク電圧±16V（ピークツーピーク32V）の交流の駆動電圧）を印加できる。

【0026】また、素子E、Gは、図示を省略した封止部材を有しており、該封止部材により有機発光膜3が覆われ外気から遮断されている。図1及び図5に示す素子A、E、Gでは、陽極2及び陰極4間に発光駆動電源PW1から交流の駆動電圧を印加することで発光駆動可能となる。また、図2から図4に示す素子B、F、C、Dでは、陽極2及び陰極4間に発光駆動電源PW2、PW

3、PW4からそれぞれ交流電圧に直流電圧を重ねた駆動電圧を印加することで発光駆動可能となる。

【0027】図1から図5に示す有機電界発光素子A、B、C、D、E、F、Gによると、有機発光膜3、5、6、12は単層構成の単層型有機発光膜であるので、素子作製が簡単、容易である。また、素子の発光駆動のために陽極2及び陰極4間に発光駆動電源PW1、PW2、PW3、PW4から交流成分を含む駆動電圧を印加するので、単層型有機発光膜3、5、6、12において電子又は正孔の注入、再結合の促進が可能となり、素子の発光特性が長時間にわたり安定化する。

【0028】従って、素子A、B、C、D、E、F、Gによると、素子作製が簡単、容易であり、且つ、素子特性が安定化する。なお、ここでは素子A、E、Gに「交流の駆動電圧を印加する」とし、素子B、C、D、Fに「交流電圧に直流電圧を重ねた駆動電圧を印加する」として説明を行ったが、素子A、E、Gに「交流の駆動電流を流す」とし、素子B、C、D、Fに「交流電流に直流電流を重ねた駆動電流を流す」としても同様である。

【0029】透明基板1は、図1から図5に示す有機電界発光素子だけでなく、本発明の第1及び第2の有機電界発光素子に採用することができる。この透明基板としては、適度の強度を有し、有機電界発光素子作製時、膜蒸着時等における熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、そのようなものを例示すると、前記のガラスからなる基板のほか、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等を挙げることができる。

【0030】図1から図5に示す有機電界発光素子の陽極2は透明電極であるが、本発明の第1及び第2の有機電界発光素子の陽極全般について言えば、該陽極として透光性導電性物質からなるものを推奨でき、特に4eV程度よりも大きい仕事関数を持つ導電性物質を用いることが好ましい。かかる物質からなる陽極として、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、金等及びそれらを含む合金のような金属の透光性薄膜電極のほか、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の透明導電性金属酸化物及びそれらの固溶体や混合体などの透明導電性金属化合物のような導電性化合物からなる電極を例示できる。

【0031】陽極を形成する場合、基板上に、前記したような導電性物質のうちいずれかの物質を用い、真空蒸着、スパッタリング等の手法やゾルゲル法或いはかかる物質を樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保されるように形成すればよい。陽極の膜厚は、透光性を得るために、金属の場合1

nm～30nm程度が好ましく、また導電性金属化合物の場合1nm～300nm程度が好ましい。

【0032】ガラス基板上に透明電極を形成するにあたり、ガラス基板上にインジウム錫酸化物(ITO)からなる透明導電膜を設けたもの、NESAガラスと通称されているコーニング社製の、透明導電膜をガラス基板上に形成したもの等を利用してよい。単層型有機発光膜3、5、6、12を含め、本発明の第1及び第2の有機電界発光素子の単層型有機発光膜形成に用いることができる有機電荷輸送材料のうち有機正孔輸送材料又は有機正孔注入輸送材料としては、公知のものが使用可能である。

【0033】例えばN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(2-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1,1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、N,N',N"-トリフェニル-N,N',N"-トリス(3-メチルフェニル)-1,3,5-トリ(4-アミノフェニル)ベンゼン、4,4',4"-トリス[N,N',N"-トリフェニル-N,N',N"-トリス(3-メチルフェニル)]トリフェニルアミンなどを挙げることができる。また、電荷輸送性有機ポリマーであるポリビニルカルバゾール、ポリビニルインドール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルトリフェニルアミン、トリフェニルアミンユニットを含有するポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン等を使用してよい。これらのものは2種以上を混合して使用してもよい。

【0034】単層型有機発光膜3、5、6、12を含め、本発明の第1及び第2の有機電界発光素子の単層型有機発光膜形成に用いることができる有機発光材料としては、公知のものが使用可能である。例えばエビドリジン、2,5-ビス[5,7-ジメチルベンチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレンジピレン)ビスベンゾチアゾール、2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5-メチル-2-{2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ピニル}ベンゾオキサ

ゾール、2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1, 4-ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリオキシシ、マグネシウムビスオキシシ、ビス (ベンゾ-8-キノリノール) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノール) アルミニウムオキシド、インジウムトリオキシシ、アルミニウムトリオ (5-メチルオキシシ)、リチウムオキシシ、ガリウムトリオキシシ、カルシウムビス (5-クロロオキシシ)、ポリ亜鉛-ビス (8-ヒドロキシ-5-キノリノール) メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシシ、1, 2-フタロペリノン、1, 2-ナフタロペリノン、トリオ (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体、ポリ-2, 5-ノニロキシー-p-フェニレンビニレンなどを挙げることができる。また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光クマリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も使用できる。このうち特に好ましいものとして、キレート化オキシノイド化合物を挙げることができる。なお、2種以上の発光物質を混合して形成したり、発光物質 (例えばルブレンやクマリンなどの蛍光色素) をドーピングしたものでよい。

【0035】単層型有機発光膜3、5、6、12を含め、本発明の第1及び第2の有機電界発光素子の単層型有機発光膜形成に用いることができる有機電荷輸送材料のうち有機電子輸送材料としては、公知のものが使用可能である。例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(1-ナフチル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]} ベンゼン、1, 3-ビス {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]} ベンゼン、4, 4'-ビス {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]} ビフェニル、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2-(1-ナフチル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾリル]} ベンゼン、1, 3-ビス {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾリル]} ベンゼン、4, 4'-ビス {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾリル]} ビフェニル、3-(4-

ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール、3-(1-ナフチル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール、1, 4-ビス {3-[4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾリル]} ベンゼン、1, 3-ビス {2-[1-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-トリアゾリル]} ベンゼン、4, 4'-ビス {2-[1-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-トリアゾリル]} ビフェニル、1, 3, 5-トリオ {2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]} ベンゼンなどを挙げることができる。これらのものは、2種以上を混合して使用してもよい。

【0036】また、有機電荷輸送材料のうち有機電子注入材料としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の有機金属錯体、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の有機金属塩、アルカリ金属又はアルカリ土類金属と有機金属錯体との混合膜或いはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物又はハロゲン化物を例示できる。本発明の第1及び第2の有機電界発光素子において、前記単層型有機発光膜を形成する場合、それ自身で成膜性を有する樹脂を該発光膜に成膜性を持たせ、容易に作製することが可能なように混合してもよい。この場合、該発光膜に加えられる樹脂としては、例えば一般的な熱可塑性樹脂であるポリステレンやポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレートなどが好適に用いられる。また、塗料用の樹脂を用いてもよい。

【0037】また、単層型有機発光膜と陽極の間にバッファ層を有している本発明の第2の有機電界発光素子において、そのバッファ層に用いることができる材料としては、例えば、フタロシアニン化合物、インダンスレン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリインドール、ポリフラン、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート化合物等を挙げることができる。特に前記単層型有機発光膜を印刷法で形成する場合は、前記バッファ層も印刷法で形成可能なポリマー材料が好適である。

【0038】本発明の第1及び第2の有機電界発光素子において、前記単層型有機発光膜を形成する方法としては、例えば前記電荷輸送材料と前記発光材料を共蒸着により形成する方法、溶剤に溶かして塗布する方法等を挙げることができる。溶剤に溶かして塗布する場合は前記したように樹脂を混合してもよい。すなわち、それ自身で成膜性を有する樹脂を有機発光膜に成膜性を持たせ、容易に作製することが可能なように混合してもよい。また、塗布方法としては、例えばインクジェット方法、ロールコーター方法、ブレードコーター方法、スピンコー

ター方法、ディップコーティング方法、グラビア印刷方法等色々な塗布方法を採用することが可能である。

【0039】陰極4を含め、本発明に係る素子における陰極を形成する材料としては、4eVよりも小さい仕事関数を持つ金属を含有するものがよく、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン及びそれらを含有する合金を例示できる。陰極を形成する場合、これらの材料を用い、真空蒸着、スパッタリング等の手法によって形成すればよい。

【0040】陰極の膜厚は、導電性及び製造安定性の観点から、10nm～500nm程度が好ましい。また、陰極には透光性導電性物質の使用も可能である。この場合、透光性導電性物質として、4eV程度よりも小さい仕事関数を持つ導電性物質を用いることが好ましい。かかる物質として、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン等及びそれらを含む合金のような金属の透光性薄膜のほか、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の透明導電性金属酸化物及びそれらの固溶体や混合体などの透明導電性金属化合物のような導電性化合物を例示できる。

【0041】透光性導電性物質を用いて陰極を形成する場合、前記したような導電性物質のうちいずれかの物質を用い、真空蒸着、スパッタリング等の手法やゾーグル法或いはかかる物質を樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性及び導電性が確保されるように形成すればよい。透光性導電性物質を用いた陰極の膜厚は、透光性を得るために、金属の場合0.1nm～30nm程度が好ましく、また導電性金属化合物の場合1nm～300nm程度が好ましい。

【0042】以下に本発明の実施例をその製造方法とともに説明する。なお、実施例1又は実施例4では図1に示す有機電界発光素子Aを、実施例2では図2に示す有機電界発光素子Bを、実施例3では図3に示す有機電界発光素子Cを、実施例5では図4に示す有機電界発光素子Dを、実施例6では図5に示す有機電界発光素子Eを、実施例7では図2に示す有機電界発光素子Fを、実施例8では図5に示す有機電界発光素子Gをそれぞれ作製し、その発光輝度及び発光状態をそれぞれ評価した。

(実施例1) 図1に示す有機電界発光素子Aは以下のようにして作製した。

【0043】すなわち、市販のITO（インジウム錫酸化物）膜コート済みのガラス基板（日本板硝子社製）1上のITO膜が2mm幅となるようにエッチングにより、該ITO膜に対してパターニングを行い、ガラス基板1上に透明電極の陽極2を形成した。このパターニング後の基板1を界面活性剤水溶液で15分間超音波洗浄し、さらに基板1に波長172nmのエキシマランプに

よる光を5分間照射した後、その表面を酸素プラズマにて10分間洗浄した。

【0044】このように洗浄したITO基板1上に単層型有機発光膜3としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンの有機正孔注入輸送材料とトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の有機発光材料を、真空蒸着による共蒸着法で、各々蒸着速度を1Å/secにコントロールし、有機正孔注入輸送材料と有機発光材料の体積比が約1:1で真空蒸着して膜厚60nmの単層構成の混合蒸着薄膜を形成した。

【0045】次に陰極4として、マグネシウムと銀を抵抗加熱の共蒸着により蒸着速度比10:1（マグネシウム:銀）にコントロールし、開口部2mm幅の成膜マスクを用いて、200nmの膜厚になるように薄膜を形成した。以上のように作製した素子を、予め真空引き、窒素置換したグローブボックス中に持ち込み、素子上に予め洗浄した図示を省略した封止用ガラス基板を載せ、その周辺の隙間を覆うように図示を省略した紫外線硬化樹脂を塗布し、その後、その紫外線硬化樹脂にUV（紫外線）を200秒間照射し、該樹脂を硬化させ、有機電界発光素子Aを作製した。

【0046】このようにして得られた素子Aに発光駆動電源PW1から周波数100Hz、ピーク電圧±8V（ピークツーピーク16V）の交流の駆動電圧を連続的に印加し素子Aを発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が非常に少なく、また発光状態の変化も見られなかった。

(実施例2) 図2に示す有機電界発光素子Bは以下のようにして作製した。

【0047】すなわち、実施例1と同様にして、市販のITO膜コート済みのガラス基板（日本板硝子社製）1上のITO膜のパターニングを行い、パターニング後の基板1の洗浄を行った。その上に単層型有機発光膜5として有機発光材料であるポリ-2,5-ノニロキシー-p-フェニレンビニレンのテトラヒドロフラン溶液を、インクジェット印刷法にて所定のパターンに印刷して厚さ50nmの単層構成の薄膜パターンを形成した。

【0048】次に透明電極の陰極4としてITOを、ヘリカルカソードターゲットを用いたスパッタリング法により150nmの膜厚になるように薄膜を形成した。この際ITOターゲットとして、酸化インジウムと酸化スズの組成比が95wt%:5wt%のものを使用した。以上のように作製した素子を実施例1と同様にして封止を行い、有機電界発光素子Bを作製した。

【0049】このようにして得られた素子Bに発光駆動電源PW2から周波数200Hz、ピーク電圧±15V（ピークツーピーク30V）の交流電圧に電圧値6Vの

直流電圧を重畳した駆動電圧を印加し素子Bを連続的に発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が非常に少なく、また発光状態の変化も見られなかった。

(実施例3) 図3に示す有機電界発光素子Cは以下のようにして作製した。

【0050】すなわち、予め洗浄した透明ガラス基板1上にインジウムスズ酸化物を真空蒸着し、透明電極の陽極2を形成した。次に有機正孔注入輸送材料としてのポリビニルカルバゾールと有機発光材料としてのトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を混合し、陽極2を形成した基板1上に、単層型有機発光膜6としてこの混合物を、ジクロロメタンを溶媒としたディップコート法により塗布して50nmの厚さになるように単層構成の薄膜を形成した。

【0051】続いて、実施例1と同様にしてマグネシウムと銀からなる陰極4の薄膜を形成し、素子の封止を行い、有機電界発光素子Cを作製した。このようにして得られた素子Cに発光駆動電源PW3から周波数200Hz、ピーク電圧±10V(ピークツーピーク20V)の交流電圧に電圧値4Vの直流電圧を重畳した駆動電圧を印加し素子Cを連続的に発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が非常に少なく、また発光状態の変化も見られなかった。

(実施例4) 図1に示す有機電界発光素子Aは以下のようにして作製した。

【0052】すなわち、実施例1と同様にして、市販のITO膜コート済みのガラス基板(日本板硝子社製)1上のITO膜のバタニングを行い、バタニング後の基板1の洗浄を行った後、その上に単層型有機発光膜3としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンの有機正孔注入輸送材料とトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の有機発光材料を、共蒸着法により実施例1と同様の条件で真空蒸着して単層構成の混合蒸着薄膜を形成した。

【0053】次に透明電極の陰極4としてマグネシウムと銀を抵抗加熱の共蒸着により3nmの膜厚になるように薄膜を形成した。その上に、ITOを、ヘリカルカソードターゲットを用いたスパッタリング法により150nmの膜厚になるように薄膜を形成した。この際ITOターゲットとして、酸化インジウムと酸化スズの組成比が95wt%:5wt%のものを使用した。

【0054】以上のように作製した素子を、実施例1と同様の方法で封止を行い、有機電界発光素子Aを作製した。このようにして得られた素子Aに発光駆動電源PW1から周波数100Hz、ピーク電圧±14V(ピーク

ツーピーク28V)の交流の駆動電圧を連続的に印加し素子Aを発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が非常に少なく、また発光状態の変化も見られなかった。

(実施例5) 図4に示す有機電界発光素子Dは以下のようにして作製した。すなわち、実施例1と同様にして、市販のITO膜コート済みのガラス基板(日本板硝子社製)1上のITO膜のバタニングを行い、バタニング後の基板1の洗浄を行った。

【0055】次に有機正孔注入輸送材料としてのポリビニルカルバゾールと有機発光材料としてのトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を混合し、予めスペーサ10として直径0.1μmの珪酸ガラス粉末を分散させたジクロロメタンに溶解させ、溶液11を作製した。図8に図4に示す有機電界発光素子の製造工程の一部を示す。

【0056】図8に示すように、陽極2を形成したガラス基板1上の端部にこの溶液11を適量載せ、その上に予め透明電極の陰極4としてITO膜を形成したポリカーボネートからなる可撓性透明基板9を重ね合わせ、これら基板1、9に対し相対的に移動する加圧部材13

(ここではシリコン製のゴムローラ)で加圧しながら基板1に塗布することで、スペーサ10により決まる厚さ100nmの単層構成の有機薄膜を形成した。こうして陽極2を形成したガラス基板1と陰極4を形成した可撓性透明基板9との間に単層型有機発光膜12を形成した。

【0057】続いて、実施例1と同様にして素子の封止を行い、有機電界発光素子Dを作製した。このようにして得られた素子Dに発光駆動電源PW4から周波数200Hz、ピーク電圧±16V(ピークツーピーク32V)の交流電圧に電圧値6Vの直流電圧を重畳した駆動電圧を印加し素子Dを連続的に発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、実施例3と同様に駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても良好な発光状態を維持していた。

(実施例6) 図5に示す有機電界発光素子Eは以下のようにして作製した。

【0058】すなわち、実施例1と同様にして、市販のITO膜コート済みのガラス基板(日本板硝子社製)1上のITO膜のバタニングを行い、バタニング後の基板1の洗浄を行った。次にバッファ層14として、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート化合物(バイエル社製:バイトロンP)の水分散液をITO基板上にスピンコート法により乾燥膜厚が50nmとなるように塗付した後、乾燥させた。

【0059】その上に単層型有機発光膜3として、有機正孔注入輸送材料としてのポリビニルカルバゾールと発光材料のクマリン6をジクロロメタンに溶解させ、パー

10

20

30

40

50

コーターにより60nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極4として銀とマグネシウムを抵抗加熱の共蒸着により蒸着速度比10:1(マグネシウム:銀)になるようにコントロールし、200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0060】以上のように作製した素子を、予め真空引き、窒素置換したグローブボックス中に持ち込み、素子の上に予め洗浄した図示を省略した封止用硝子基板を載せ、その周辺の隙間を覆うように図示を省略した紫外線硬化樹脂を塗布し、その後、その紫外線硬化樹脂に紫外線

10

を200秒間照射し、樹脂を硬化させて有機電界発光素子Eを作製した。

【0061】このようにして得られた素子Eに発光駆動電源PW1から周波数200Hz、ピーク電圧±15V(ピークツーピーク30V)の交流の駆動電圧を連続的に印加し、素子Eを発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が見られず、また発光状態も良好であった。

(実施例7)図2に示す有機電界発光素子Fは以下のよう

20

にして作製した。

【0062】すなわち、実施例1と同様にして、市販のITO膜コート済みのガラス基板(日本板硝子社製)1上のITO膜のパターニングを行い、パターニング後の基板1の洗浄を行った。次に、その上に単層型有機発光膜5として、有機正孔注入輸送材料としてのポリビニルトリフェニルアミン90部と発光材料のクマリン6を1部、蛍光色素DCM0.5部、さらにポリカーボネート樹脂10部をジクロロメタンに溶解させ、インクジェット法により60nmの厚さになるように薄膜を形成し

30

た。

【0063】次に、陰極4として銀とマグネシウムを抵抗加熱の共蒸着により蒸着速度比10:1(マグネシウム:銀)になるようにコントロールし、200nmの厚さになるように薄膜を形成した。以上のように作製した素子を、予め真空引き、窒素置換したグローブボックス中に持ち込み、素子の上に予め洗浄した図示を省略した封止用硝子基板を載せ、その周辺の隙間を覆うように図示を省略した紫外線硬化樹脂を塗布し、その後、その紫外線硬化樹脂に紫外線を200秒間照射し、樹脂を硬化

40

させて有機電界発光素子Fを作製した。

【0064】このようにして得られた素子Fに発光駆動電源PW2から周波数100Hz、ピーク電圧±13V(ピークツーピーク26V)の交流電圧に電圧値5Vの直流電圧を重ねた駆動電圧を連続的に印加し、素子Fを発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が見られず、また発光状態も良好であった。

(実施例8)図5に示す有機電界発光素子Gは以下のよ

50

うにして作製した。

【0065】すなわち、実施例1と同様にして、市販のITO膜コート済みガラス基板(日本板硝子社製)1上のITO膜のパターニングを行い、パターニング後の基板1の洗浄を行った。次にバッファ層14として、ビス(テトラフルオロプロポキシ)シリコン-テトラ(2,2',2'',2''')-ヘキサフルオロネオペンチル-フタロシアニン化合物のTHF(テトラヒドロフラン)溶液をITO基板上にディップコーティング法により乾燥膜厚が30nmとなるように塗付した後、乾燥させた。

【0066】その上に単層型有機発光膜3として、有機正孔注入輸送材料としてのポリビニルカルバゾール100部と発光材料のクマリン6を1.5部及びポリスチレン樹脂をジクロロメタンに溶解させ、ディップコーティング法により70nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極4として銀とマグネシウムを抵抗加熱の共蒸着により蒸着速度比10:1(マグネシウム:銀)になるようにコントロールし、200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0067】以上のように作製した素子を、予め真空引き、窒素置換したグローブボックス中に持ち込み、素子の上に予め洗浄した図示を省略した封止用硝子基板を載せ、その周辺の隙間を覆うように図示を省略した紫外線硬化樹脂を塗布し、その後、その紫外線硬化樹脂に紫外線を200秒間照射し、樹脂を硬化させて有機電界発光素子Eを作製した。

【0068】このようにして得られた素子Eに発光駆動電源PW1から周波数150Hz、ピーク電圧±16V(ピークツーピーク32V)の交流の駆動電圧を連続的に印加し、素子Gを発光させることで、その発光輝度及び発光状態を評価したところ、駆動電圧の印加開始から500時間経過時においても初期輝度に対する発光輝度の低下が見られず、また発光状態も良好であった。

【0069】本発明の有機電界発光素子は、素子作製の簡略化と素子発光特性の安定化及び長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、樹脂、電極材料等及び素子作製方法に限定されるものではない。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明によると、陽極、陰極及び前記陽極、陰極間の有機発光膜を含む有機電界発光素子であって、有機発光膜が単層構成の単層型有機発光膜であり、素子作製が簡単、容易で、且つ、前記両電極に交流成分を含む駆動電圧を印加することにより素子の発光特性が安定化する有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機電界発光素子の一例の概略構成及びそれに駆動電圧を印加するための発光駆動電源の

状態を示す図である。

【図2】本発明に係る有機電界発光素子の他の例の概略構成及びそれに駆動電圧を印加するための発光駆動電源の状態を示す図である。

【図3】本発明に係る有機電界発光素子のさらに他の例の概略構成及びそれに駆動電圧を印加するための発光駆動電源の状態を示す図である。

【図4】本発明に係る有機電界発光素子のさらに他の例の概略構成及びそれに駆動電圧を印加するための発光駆動電源の状態を示す図である。

【図5】本発明に係る有機電界発光素子のさらに他の例の概略構成及びそれに駆動電圧を印加するための発光駆動電源の状態を示す図である。

【図6】図1及び図5に示す有機電界発光素子に印加する駆動電圧の波形のグラフである。

【図7】図2から図4に示す有機電界発光素子に印加する駆動電圧の波形のグラフである。

【図8】図4に示す有機電界発光素子の製造工程の一部

を示す図である。

【符号の説明】

1 透明基板

2 陽極

2' リード線

3、5、6、12 単層型有機発光膜

4 陰極

4' リード線

7 有機発光材料

10 有機正孔注入輸送材料

9 可撓性透明基板

10 スペース

11 スペースを分散させた有機正孔注入輸送材料と有機発光材料の混合溶液

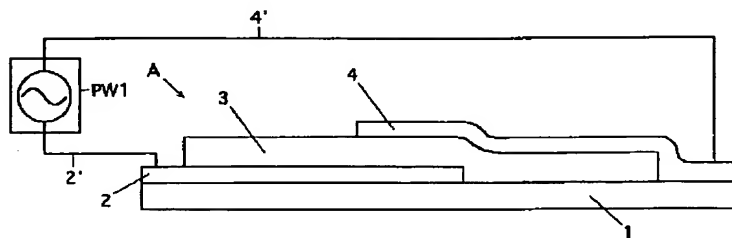
13 加圧部材

14 バッファ層

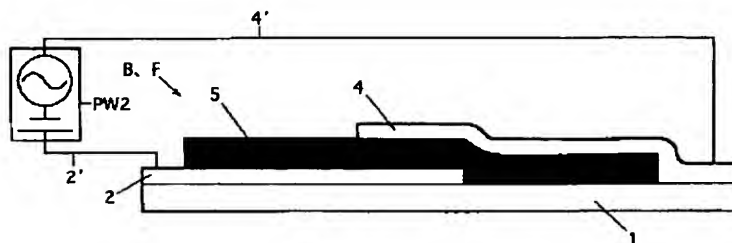
A、B、C、D、E、F、G 有機電界発光素子

PW1、PW2、PW3、PW4 発光駆動電源

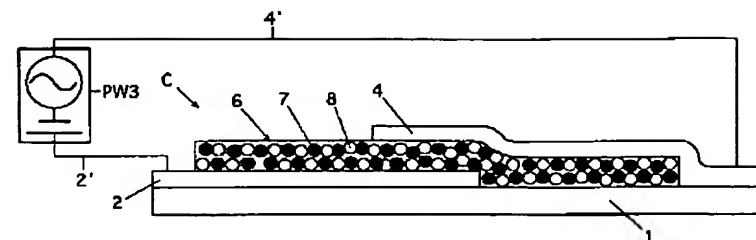
【図1】



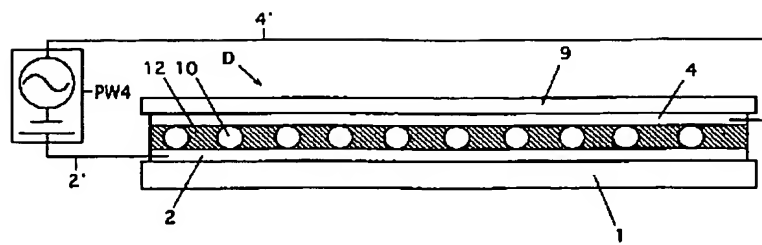
【図2】



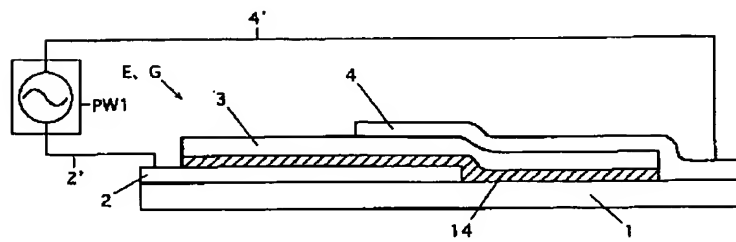
【図3】



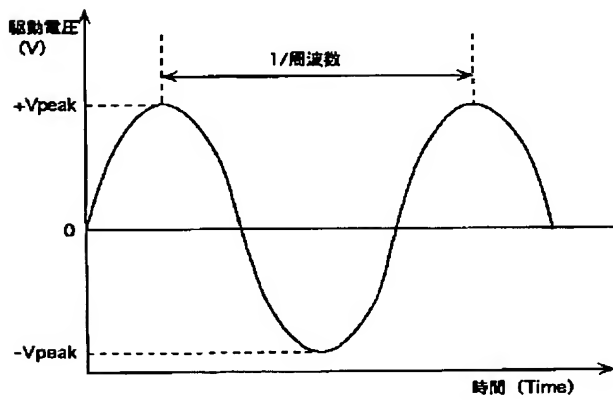
【図4】



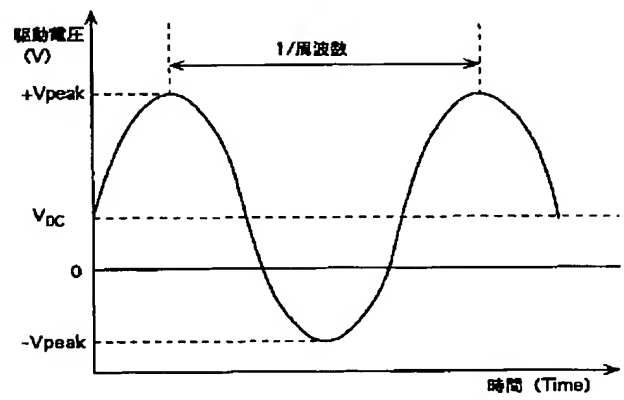
【図5】



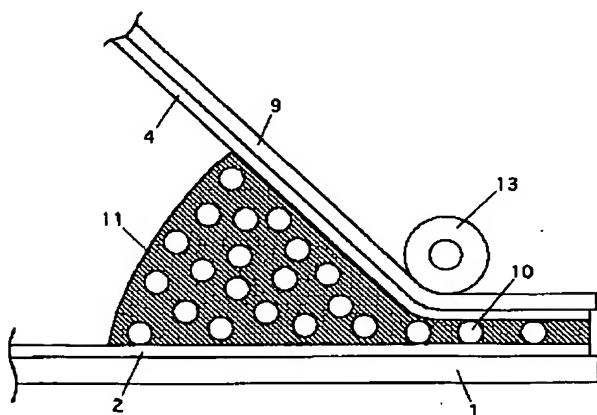
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 慶一

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 CA01 CB01 DA02
EB00 GA02